



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**  
⑩ **DE 44 08 512 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 25 C 5/02**  
B 22 F 9/00

②① Aktenzeichen: P 44 08 512.5  
②② Anmeldetag: 14. 3. 94  
④③ Offenlegungstag: 21. 9. 95

DE 44 08 512 A 1

⑦① Anmelder:  
Studiengesellschaft Kohle mbH, 45481 Mülheim, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln

⑦② Erfinder:  
Reetz, Manfred T., 45470 Mülheim, DE; Helbig,  
Wolfgang, 45470 Mülheim, DE; Quaiser, Stefan  
Andreas, 45470 Mülheim, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	42 20 849 C1
DE	43 19 137 A1
DE	41 11 719 A1
DD	1 39 605

⑤④ Verfahren zur Herstellung von hochdispersen Metallkolloiden und trägerfixierten Metallclustern

⑤⑦ Elektrolytische Herstellung von löslichen Metallkolloiden der Metalle der IV., VII., VIII. und I.b Gruppe des Periodensystems, wobei in einem inerten organisch, aprotischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Leitsalzes bei der anodischen Auflösung des Metalls und der kathodischen Abscheidung grenzflächenaktive Kolloidstabilisatoren zugegeben sind. Als Leitsalze und zugleich Stabilisatoren eignen sich quartäre Ammonium- oder Phosphoniumsalze.

DE 44 08 512 A 1

## Beschreibung

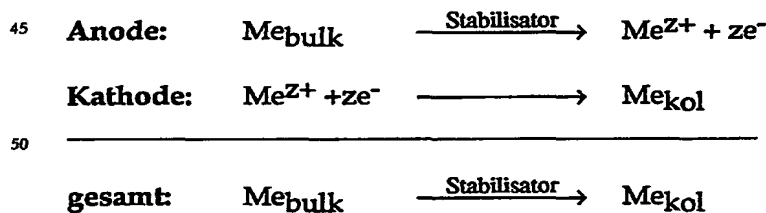
Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von löslichen Metallkolloiden sowie von trägerfixierten Metallclustern. Die Erfindung beinhaltet auch die elektrochemische Darstellung von löslichen bimetalischen Kolloiden und trägerfixierten bimetalischen Clustern. Die einschlägige Literatur beschreibt viele Methoden zur Darstellung von Metallpulvern und Metallclustern, sowohl in reiner Form, als auch in Form von Liganden- bzw. Polymer-stabilisierten Kolloiden oder trägerfixierten Feststoffen [G. Schmid, Clusters and Colloids, VCH, Weinheim 1994; J. P. Fackler, Metal-Metal Bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis, Plenum Press, New York 1990; B. C. Gates, L. Gucci, H. Knözinger, Metal Clusters in Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1986; S. C. Davis, K. J. Klabunde, Chem. Rev. 82 (1982) 153]. Dabei bedient man sich entweder der Metallverdampfung oder der Reduktion von Metallsalzen mit Hilfe von Reduktionsmitteln wie Wasserstoff, Alkoholen, Formaldehyd, Hydrazin, Alkalimetallen oder Anthracen-aktiviertem Magnesium. Eine neue Methode beinhaltet die Reduktion von Metallsalzen mit Tetraalkylammoniumtriethylhydroboraten, bei der auch Gemische von Metallsalzen unter Entstehung von bimetalischen Materialien eingesetzt werden können [H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joussen, B. Korall, Angew. Chem. 103 (1991) 1344; Patentanmeldung DE 41 11 719 vom 10. 4. 1991].

Nachteile der oben genannten Methoden sind u. a. 1) die hohen Kosten mancher Reduktionsmittel; 2) aufwendige Abtrennung von Nebenprodukten; 3) unsaubere Produkte durch partiellem unerwünschtem Einbau der Reduktionsmittel (z. B. Wasserstoff oder Bor); 4) fehlende oder nur begrenzte Möglichkeit zur Steuerung der Teilchengröße.

Da die katalytischen Eigenschaften von Metallkolloiden und Metallclustern u. a. von deren Partikelgröße abhängt, wurde gerade in jüngster Zeit der Tatbestand beklagt, daß trotz einiger Fortschritte bislang keine allgemeinen bzw. zuverlässigen Methoden zur gezielten Einstellung der Partikelgröße existieren [A. Duteil, R. Quéau, B. Chaudret, R. Mazel, C. Roucau, J. S. Bradley, Chem. Mater. 5 (1993) 341].

Bekannterweise werden zur Metallpulverproduktion auch elektrochemische Verfahren verwendet, wobei entweder von einer Anodenauflösung gefolgt von Rereduktion an der Kathode Gebrauch gemacht wird, oder von der Reduktion eingesetzter Metallsalze an der Kathode [N. Ibl, Chem. Ing.-Techn. 36 (1964) 601]. Diese Methoden sind preisgünstig und häufig sauber im Hinblick auf anfallende Nebenprodukte (R. Walker, A. R. B. Sanford, Chem. Ind. 1979, 642; R. Walter, Chem. Ind. 1980, 260). Hierbei werden wäßrige, meist schwefelsaure Elektrolyten eingesetzt. Zwar sind so Metalle und Legierungen unterschiedlicher Morphologie darstellbar, nachteilig ist jedoch die häufig beobachtete gleichzeitige Entstehung von Metallhydriden durch  $H_2$ -Bildung an der Kathode [N. Ibl, G. Gut, M. Weber, Electrochim. Acta 18 (1973) 307]. Der größte Nachteil ist jedoch die Tatsache, daß es bislang nicht gelungen ist, lösliche Kolloide im Bereich bis 30 nm herzustellen. Vielmehr ist die pulvrige Abscheidung von Metallen als große Kristalliten im  $\mu m$ -Bereich die Regel.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die elektrochemische Synthese von löslichen Metallkolloiden gelingt, wenn in einem inerten organischen, aprotischen Lösungsmittel gearbeitet wird, wobei als Leitsalz grenzflächenaktive Kolloidstabilisatoren zugesetzt werden, die zum einen die Abscheidung des Metalls als Belag verhindern, zum anderen die sehr kleinen Metallkeime im Clusterstadium schützen bzw. stabilisieren. Als auflösende Anode dient ein Metallblech, als Kathode eine Metall- oder Glassy-Carbon-Elektrode (Schema 1). Im Falle von bimetalischen Kolloiden werden zwei Anoden aus zwei verschiedenen Metallblechen in einer gemeinsamen Elektrolysezelle verwendet. Die Synthese wird unter kräftigem Rühren oder unter Beschallung durchgeführt.



## Schema 1

$Me_{\text{bulk}}$  = Metallblech

$Me^{Z+}$  = oxidiertes Metall als intermediäres Salz

$Me_{\text{kol}}$  = Metalloxid

Als Leitsalz und zugleich als Stabilisator für die Kolloide eignen sich quartäre Ammonium- oder Phosphonium-Salze  $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$  bzw.  $R^1R^2R^3R^4P^+X^-$ . Die unterschiedlichsten Kombinationen von  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  sind möglich. Beispiele sind die symmetrischen Tetraalkylammonium-Salze mit  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = n$ -Butyl oder  $n$ -Octyl, die gemischten Tetraalkylammonium-Salze mit  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Methyl}$  und  $R^4 = \text{Cetyl}$  oder chirale Tetraalkylammonium-Salze mit vier verschiedenen Resten. Aryltrialkylammonium-Salze können ebenfalls eingesetzt werden. Als Gegenionen eignen sich die unterschiedlichsten Anionen, z. B. Halogenide ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), Hexafluorophosphat ( $PF_6^-$ ), Carboxylate  $R'CO_2^-$  ( $R' = \text{Alkyl, Aryl}$ ) oder Sulfonate  $R''SO_3^-$  ( $R'' = \text{Alkyl, Aryl}$ ). Bei den Phosphonium-Salzen ist eine ähnliche Vielfalt möglich, wobei auch Tetraarylphosphonium-Salze wie Tetraphenylphosphoniumbromid in Frage kommen. Vorzugsweise werden Tetrabutylammoniumchlorid,

-bromid oder -hexafluorophosphat, Tetraoctylammoniumbromid oder Tributylhexadecylphosphoniumbromid eingesetzt. Als Metalle dienen insbesondere Übergangsmetalle, beispielsweise Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Ir, Rh, Cu, Ag oder Au. Als Lösungsmittel eignen sich aprotische organische Solventien wie Tetrahydrofuran (THF), Toluol, Acetonitril (ACN) oder entsprechende Mischungen. Die Temperatur in der Elektrolysezelle kann zwischen  $-78^{\circ}\text{C}$  und  $+120^{\circ}\text{C}$  liegen, vorzugsweise  $15-30^{\circ}\text{C}$  oder Raumtemperatur.

Auf diese Weise lassen sich Metallkolloide verschiedener Metalle und Metallegierungen unterschiedlicher Größe synthetisieren, die durch quartäre Ammonium- oder Phosphoniumsalze stabilisiert sind. Die Größe der Metallkolloide wird durch Variation der Stromdichte bestimmt, die unmittelbar Einfluß auf das Reduktionspotential der Kathode nimmt. Je größer die Überspannung, die als Abweichung des Reduktionspotentials vom Gleichgewichtspotential definiert ist, um so kleiner wird die maximale Größe der Metallkeime in der elektrolytischen Grenzschicht. Diese Keime werden abgefangen, indem die als Leitsalze verwendeten oberflächenaktiven Substanzen eine Schutzhülle um diese bilden und ein weiteres Wachstum verhindern. Somit läßt sich die Größe der Metallkolloide steuern. Beispielsweise können lösliche Tetraoctylammoniumbromid-stabilisierte Pd-Kolloide mit einem Durchmesser von etwa 2 nm, 5 nm oder 10 nm wahlweise hergestellt werden, je nach angelegter Stromdichte von 3,4, 1 bzw. 0,4 mA/cm<sup>2</sup> bei gleicher Konzentration des Stabilisators.

Zur Charakterisierung der Metallkolloide dienen die üblichen analytischen Methoden, insbesondere die Elementaranalyse und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Neben den kostengünstigen Aspekten sind folgende Vorteile der Methode zu nennen:

- 1) Einfaches Isolieren der Metallkolloide bei Abwesenheit von nennenswerten Mengen von Nebenprodukten.
- 2) Kein Einbau von unerwünschten Fremdkörpern wie z. B. Hydride.
- 3) Einfache Möglichkeit der Steuerung der Teilchengröße durch jeweilige Einstellung des Überpotentials.
- 4) Einfache Zugänglichkeit von bimetalischen Kolloiden durch Verwendung von zwei Anoden.

Was die elektrochemische Herstellung von trägerfixierten Metallclustern angeht, so arbeitet man unter ähnlichen Bedingungen, wobei zu den üblichen Komponenten ein unlöslicher Träger zugegeben wird. Als Träger dient Aktivkohle, ein Metalloxid (z. B. SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO) oder ein unlösliches organisches Polymer (z. B. ein Polyamid wie Kevlar). Der Träger kann mit einem oder mehreren Metallen dotiert sein, wobei die Dotierung nach klassischen Methoden vorgenommen wird, oder nach dem hier beschriebenen elektrochemischen Verfahren. Die Teilchengröße läßt sich bequem durch TEM-Aufnahmen ermitteln.

Die erfindungsgemäß hergestellten Kolloide können verwendet werden, um Metalle in feinverteilter Form auf nichtdotierte oder dotierte Oberflächen aufzubringen unter Bildung von hoch-aktiven heterogenen Katalysatoren. Andererseits können die erfindungsgemäß hergestellten Kolloide als homogene Katalysatoren eingesetzt werden. Die erfindungsgemäß hergestellten trägerfixierten Metallcluster lassen sich als heterogene Katalysatoren verwenden oder als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen. So dienen auf festen Polymeren oder Gläsern adsorbierte Palladiumkolloide als Katalysatoren beim electroless plating process zur Metallisierung von Nichtleitern. Ein weiteres Anwendungsgebiet für die erfindungsgemäß hergestellten löslichen Kolloide und die trägerfixierten Metallcluster bezieht sich auf die Entwicklung neuer Materialien mit ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften, die wichtige Impulse in der Entwicklung neuer sensitiver elektronischer Bauteile und höchstintegrierten Speichermedien auf der Basis von Quantenpunktarrays liefern.

#### Beispiel 1

In einer Universalelektrolysezelle für 20–100 ml Elektrolyt werden 90 ml einer 0,1 m Tetraoctylammoniumbromidlösung in THF vorgelegt. Als Elektroden dienen 2 Reinpalladiumbleche ( $2 \times 2,5 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 1 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Unter starkem Rühren mit einem Magnetrührer wird zwischen die Palladiumelektroden ein Stromfluß von 5 mA angelegt, der innerhalb von 20 Minuten auf 17 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit Hilfe einer Mantelkühlung auf  $16^{\circ}\text{C}$  gehalten. Im Laufe der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt tiefschwarz. Nach einem Ladungsfluß von 640 C wird die Elektrolyse beendet und der Elektrolyt in ein 150 ml Stickstoffgefäß gedrückt. Anodisch haben sich während dieser Zeit 300 mg Pd gelöst, was einer anodischen Stromausbeute von 90% bei einer Aufnahme des Palladiums von 2 Elektronen entspricht. Durch Zugabe von 30 ml sauerstofffreiem Wasser zum Elektrolyt fällt bei kräftigem Schütteln ein braungrauer Niederschlag aus. Diesen läßt man 24 h absitzen und hebert die überstehende klare Lösung ab. 20minütiges Trocknen im Ölvakuum ergibt 411 mg (99% Ausbeute bzgl. gelöstem Pd) eines grauschwarzen, röntgenamorphen Pulvers. Dieses ist gut löslich in THF, Aceton, Toluol, DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, Acetonitril und Pentan. Elementaranalyse: Pd: 72,80% C: 19,13% H: 3,27% N: 0,60% Br: 3,98%

Die Elementaranalyse wie auch das Massenspektrum und NMR-Spektrum weisen auf das Vorhandensein von Noct<sub>4</sub>Br hin, das Bestandteil des Kolloidpulvers ist und eine Zusammenlagerung der Palladiumteilchen auch im Festkörper wirkungsvoll verhindert, so daß das Pulver monatelang vollständig redispersierbar bleibt. Massenspektrum: m/z = 353 (Trioctylamin)

TEM-Aufnahmen zeigen eine enge Größenverteilung von Kolloiden, die alle  $\leq 2 \text{ nm}$  im Durchmesser sind und eine sphärische Geometrie aufweisen. In gleicher Weise verläuft die Elektrolyse in einem Mischelektrolyten aus THF/ Pentan 1/1 THF/Diethylether 1/1. Auch die Elektrolyse bei  $-35^{\circ}\text{C}$  oder in refluxierendem THF liefern dieselben Ergebnisse.

# DE 44 08 512 A1

## Beispiel 2

In einer Universalelektrolysezelle für 20–100 ml Elektrolyt werden 90 ml einer 0,05 m Tetraoctylammonium-bromidlösung in THF/ACN 4/1 vorgelegt. Als Elektroden dienen 2 Reinpalladiumbleche ( $2 \times 2,5 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 1 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Unter Ultraschalleinfluß wird zwischen die Palladiumelektroden ein Stromfluß von 5 mA angelegt, der innerhalb von 20 Minuten auf 15 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf  $16^\circ\text{C}$  gehalten. Im Laufe der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt tiefschwarz. Nach einem Durchfluß von 320 C wird die Elektrolyse beendet und der Elektrolyt unter Schutzgas in ein 150 ml Stickstoffgefäß gedrückt. Anodisch haben sich während dieser Zeit 155 mg Pd gelöst, was einer Stromausbeute von 93% bei einer Aufnahme des Palladiums von 2 Elektronen entspricht. Durch Zugabe von 20 ml sauerstofffreiem Wasser zum Elektrolyt fällt bei kräftigem Schütteln ein braungrauer Niederschlag aus. Diesen läßt man 24 h absitzen und hebert die überstehende klare Lösung ab. Nach 20minütigem Trocknen im Ölvakuum erhält man 207 mg (99% Ausbeute bzgl. gelöstem Pd) eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in THF, Aceton, Toluol, DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, Acetonitril und Pentan. Elementaranalyse: Pd: 75,11% C: 11,34% H: 1,58% N: 2,57% Br: 3,31% Massenspektrum:  $m/z = 353$  (Trioctylamin), 41 (ACN) TEM-Aufnahmen zeigen eine enge Größenverteilung von Kolloiden, die alle  $\leq 2 \text{ nm}$  im Durchmesser sind und eine sphärische Geometrie aufweisen.

## Beispiel 3

In einer Universalelektrolysezelle für 20–100 ml Elektrolyt werden 90 ml einer 0,05 m Tetraoctylammonium-bromidlösung in THF/ACN 4/1 vorgelegt. Als Elektroden dienen 2 Reinpalladiumbleche ( $2 \times 2,5 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 1 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Unter Ultraschalleinwirkung wird zwischen die Palladiumelektroden ein Stromfluß von 3 mA angelegt, der innerhalb von 20 Minuten auf 5 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf  $16^\circ\text{C}$  gehalten. Im Laufe der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt tiefschwarz. Nach einem Durchfluß von 320 C wird die Elektrolyse beendet und der Elektrolyt unter Schutzgas in ein 150 ml Stickstoffgefäß gedrückt. Anodisch haben sich während dieser Zeit 145 mg Pd gelöst, was einer Stromausbeute von 88% bei einer Aufnahme des Palladiums von 2 Elektronen entspricht. Durch Zugabe von 20 ml sauerstofffreiem Wasser zum Elektrolyt fällt bei kräftigem Schütteln ein braungrauer Niederschlag aus. Diesen läßt man 24 h absitzen und hebert die überstehende klare Lösung ab. Nach 20minütigem Trocknen im Ölvakuum erhält man 180 mg (99% Ausbeute bzgl. gelöstem Pd) eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in THF, Aceton, Toluol, DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, Acetonitril und Pentan. Elementaranalyse: Pd: 74% Massenspektrum:  $m/z = 353$  (Trioctylamin), 41 (ACN) TEM-Aufnahmen zeigen eine enge Größenverteilung von Kolloiden, die alle  $\leq 6 \text{ nm}$  im Durchmesser (Maxima zwischen 4–6 nm) sind und sphärische Geometrie aufweisen.

## Beispiel 4

In einer Universalelektrolysezelle für 20–100 ml Elektrolyt werden 90 ml einer 0,05 m Tetraoctylammonium-bromidlösung in THF/ACN 4/1 vorgelegt. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Als Elektroden dienen 2 Reinpalladiumbleche ( $2 \times 2,5 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 1 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Unter Ultraschalleinwirkung wird zwischen die Palladiumelektroden ein Stromfluß von 1 mA angelegt, der innerhalb von 20 Minuten auf 2 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf  $16^\circ\text{C}$  gehalten. Im Laufe der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt tiefschwarz. Nach einem Durchfluß von 320 C wird die Elektrolyse gestoppt und der Elektrolyt in ein 150 ml Stickstoffgefäß gedrückt. Anodisch haben sich während dieser Zeit 140 mg Pd gelöst, was einer Stromausbeute von 85% bei einer Aufnahme des Palladiums von 2 Elektronen entspricht. Durch Zugabe von 20 ml sauerstofffreiem Wasser zum Elektrolyt fällt bei kräftigem Schütteln ein braungrauer Niederschlag aus. Diesen läßt man 24 h absitzen und hebert die überstehende klare Lösung ab. Nach 20minütigem Trocknen im Ölvakuum erhält man 175 mg (99% Ausbeute bzgl. gelöstem Pd) eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in THF, Aceton, Toluol, DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, Acetonitril und Pentan. Elementaranalyse: Pd: 74% Massenspektrum:  $m/z = 353$  (Trioctylamin), 41 (ACN) TEM-Aufnahmen zeigen eine breitere Größenverteilung von Kolloiden, die alle  $\leq 12 \text{ nm}$  im Durchmesser sind und neben sphärisch geformten Kolloiden auch eckige aufweisen. Die Versuche in Beispiel 1–4 verlaufen völlig analog mit  $\text{NMe}_2\text{dodecyl}_2\text{Br}$  bzw.  $\text{NMe}_2\text{Octyl}_3\text{Br}$  als Leitsalz.

## Beispiel 5

In einer Universalelektrolysezelle für 20–100 ml Elektrolyt werden 90 ml einer 0,05 m Tetraoctylammonium-bromidlösung in ACN vorgelegt. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Als Elektroden dienen 2 Reinpalladiumbleche ( $2 \times 2,5 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 1 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Unter Ultraschalleinwirkung wird zwischen die Palladiumelektroden ein Stromfluß von 5 mA angelegt, der innerhalb von 20 Minuten auf 20 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf

16°C gehalten. Im Laufe der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt tiefschwarz. Nach einem Durchfluß von 320 C wird die Elektrolyse gestoppt und der Elektrolyt in ein 150 ml Stickstoffgefäß gedrückt. Anodisch haben sich während dieser Zeit 156 mg Pd gelöst, was einer Stromausbeute von 95% bei einer Aufnahme des Palladiums von 2 Elektronen entspricht. Den Elektrolyten läßt man 24 h stehen, wobei sich ein graubrauner bis schwarzer Niederschlag absetzt und hebert die überstehende klare Lösung ab. Nach 20minütigem Trocknen im Ölvakuum erhält man 205 mg (99% Ausbeute bzgl. gelöstem Pd) eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in THF, Aceton, Toluol, DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, Acetonitril und Pentan. 5

Elementaranalyse: Pd: 74%

Massenspektrum:  $m/z = 353$  (Trioctylamin), 41 (ACN)

TFM-Aufnahmen zeigen eine enge Größenverteilung von Kolloiden, die alle  $\leq 6$  nm im Durchmesser (Maxima zwischen 4—6 nm) sind und sphärische Geometrie aufweisen. 10

#### Beispiel 6

In einer Universalelektrolysezelle für 20—100 ml Elektrolyt werden 90 ml einer 0.0125 m Tetraoctylammoniumbromidlösung in THF vorgelegt. Alle Operationen sind unter Schutzgas durchzuführen. Als Elektroden dienen 2 Reinpalladiumbleche ( $2 \times 2.5$  cm<sup>2</sup> geom. Elektrodenfläche, 1 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Unter Ultraschalleinwirkung wird zwischen die Palladiumelektroden ein Stromfluß von 2 mA angelegt, der innerhalb von 20 Minuten auf 9 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf 16°C gehalten. Im Laufe der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt tiefschwarz. Nach einem Durchfluß von 160 C wird die Elektrolyse gestoppt und der Elektrolyt in ein 150 ml Stickstoffgefäß gedrückt. Anodisch haben sich während dieser Zeit 75 mg Pd gelöst, was einer Stromausbeute von 90% bei einer Aufnahme des Palladiums von 2 Elektronen entspricht. Durch Zugabe von 20 ml sauerstofffreiem Wasser zum Elektrolyt fällt bei kräftigem Schütteln ein braungrauer Niederschlag aus. Diesen läßt man 24 h absitzen und hebert die überstehende klare Lösung ab. Nach 20minütigem Trocknen im Ölvakuum erhält man 102 mg (99% Ausbeute bzgl. gelöstem Pd) eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in THF, Aceton, Toluol, DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, Acetonitril und Pentan. 15 20 25

Elementaranalyse: Pd: 74%

Massenspektrum:  $m/z = 353$  (Trioctylamin)

TEM-Aufnahmen zeigen eine sehr breite Größenverteilung von Kolloiden, die im Bereich von 2—50 nm liegen. 30

#### Beispiel 7

In einer Universalelektrolysezelle für 20—100 ml Elektrolyt werden 90 ml einer 0.1 m Tetraoctylammoniumbromidlösung in Propylencarbonat vorgelegt. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Als Elektroden dienen 2 Reinpalladiumbleche ( $2 \times 2.5$  cm<sup>2</sup> geom. Elektrodenfläche, 1 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Unter Ultraschalleinwirkung wird zwischen die Palladiumelektroden ein Stromfluß von 5 mA angelegt, der innerhalb von 20 Minuten auf 17 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf 16°C gehalten. Im Laufe der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt tiefschwarz. Nach einem Durchfluß von 640 C wird die Elektrolyse gestoppt und der Elektrolyt in ein 150 ml Stickstoffgefäß gedrückt. Anodisch haben sich während dieser Zeit 283 mg Pd gelöst, was einer Stromausbeute von 85% bei einer Aufnahme des Palladiums von 2 Elektronen entspricht. Durch Zugabe von 30 ml Diethylether zum Elektrolyt fällt bei kräftigem Schütteln ein braungrauer Niederschlag aus. Diesen läßt man 24 h absitzen und hebert die überstehende klare Lösung ab. Der Niederschlag wird noch mit jeweils 5 ml Diethylether und 5 ml Pentan gewaschen. 4stündiges Trocknen im Hochvakuum ergibt 346 mg (93% Ausbeute bzgl. gelöstem Pd) eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in THF, Aceton, Toluol, DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, Acetonitril und Pentan. 35 40 45

Elementaranalyse: Pd: 76%

TFM-Aufnahmen zeigen eine enge Größenverteilung von Kolloiden, die alle  $\leq 6$  nm im Durchmesser sind und eine sphärische Geometrie aufweisen. 50

#### Beispiel 8

In einer Universalelektrolysezelle für 20—100 ml Elektrolyt werden 90 ml einer 0.03 m Tetrabutylammoniumbromid in THF vorgelegt. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. In dieser Lösung werden 3 g 3-(Dimethyldodecylammonio)propan sulfonat (9 mmol) suspendiert. Als Elektroden dienen 2 Reinpalladiumbleche ( $2 \times 2.5$  cm<sup>2</sup> geom. Elektrodenfläche, 1 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Unter Ultraschalleinwirkung wird zwischen die Palladiumelektroden ein Stromfluß von 5 mA angelegt, der innerhalb von 20 Minuten auf 13 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf 28°C gehalten. Während dieser Zeit färbt sich der Elektrolyt tiefschwarz. Nach einem Durchfluß von 400 C wird die Elektrolyse beendet und der Elektrolyt in ein 150 ml Stickstoffgefäß gedrückt. Anodisch haben sich während dieser Zeit 190 mg Pd gelöst, was einer Stromausbeute von 92% bei einer Aufnahme des Palladiums von 2 Elektronen entspricht. Innerhalb von 24 h fällt ein grauschwarzer Niederschlag aus. Die überstehende, leicht rötlich gefärbte Lösung wird unter Schutzgas abgedrückt, und der Niederschlag 2mal mit 10 ml THF (auf 30°C temperiert) gewaschen. 20minütiges Trocknen im Ölvakuum ergibt 304 mg (88% Ausbeute bzgl. gelöstem Pd) eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in Wasser und Ethanol; unlöslich in Diethylether, Acetonitril, THF, DMF und Pentan. 55 60 65

Elementaranalyse: Pd: 50%

P.D. 00-00-00	1
P. 1	

XP-002206852

© Compendex / EI

AN - EIX99224611552

TI - Anodic dissolution of titanium in acetonitrile to Ti(IV) perchlorate and subsequent reductive electrodeposition of amorphous TiO<sub>2</sub> films

AB - Anodization of titanium electrodes in acetonitrile + 0.1 M Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> or LiClO<sub>4</sub> produces solutions of Ti(IV) as the titanyl ion. Subsequent reduction of the anodized solution produces films of amorphous TiO<sub>2</sub> on the electrode surface. The oxide films are characterized by cyclic voltammetry, electrochemical quartz crystal microbalance, X-ray diffraction, and ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy. The UV-vis spectrum of the TiO<sub>2</sub> layer displays an absorption with optical gap (3.5 eV) characteristic of amorphous TiO<sub>2</sub> with a quantized size effect due to the nanometer size of the particles. The films are reversibly reduced in acetonitrile+ LiClO<sub>4</sub> in a redox process at E<0> = - 2.05 V vs. Ag/Ag<+> to the lithium-intercalated oxide. Heating the films at 500 DEG C converts them into the crystalline anatase form. The TiO<sub>2</sub> films are capable of forming stable monolayers of carboxyl- and dicarboxylferrocenes only when amorphous and freshly prepared. (Author abstract)

INW - Electrochemical electrodes; Anodic oxidation; Titanium; Titanium dioxide; Cyclic voltammetry; Acetonitrile; Monolayers; Lithium compounds; Amorphous materials; Redox reactions; Solutions; Dissolution

AW - Lithium perchlorate; Electrochemical quartz crystal microbalance

PCC - 801.4.1; 539.2.1; 802.2; 542.3; 804.2; 804.1

PUB - J Electrochem Soc; Journal of the Electrochemical Society  
- Feb 1999  
- Electrochemical Soc Inc, Pennington, NJ, USA

AU - Zotti Gianni ; Schiavon Gilberto ; Zecchin Sandro

AUAF - Consiglio Nazionale delle Ricerche, Padova, Italy

IRN - ISSN 0013-4651

VOL - 146

NR - 2

PG - 637 - 641

DT - J Journal Article

TC - X Experimental